

Chapitre 1

La stabilité colloïdale des latex

B. Cabane

Laboratoire PMMH, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France
bcabane@pmmh.espci.fr

1. Introduction

Toutes les dispersions colloïdales de polymère (appelées latex) sont dans un état physique qui est susceptible d'évoluer : par exemple, les particules, initialement dispersées dans l'eau, peuvent s'agréger les unes avec les autres ; ou bien inversement, des particules qui adhèrent sur des surfaces ou sur d'autres particules peuvent se détacher et se redisperser. Ces évolutions peuvent être dramatiquement accélérées par des modifications des conditions chimiques (ajout d'ingrédients solubles) ou physiques (application de contraintes mécaniques, variations de température). On veut maîtriser ces évolutions, c'est-à-dire connaître les leviers et les seuils qui les déclenchent, calculer leurs vitesses, et prédire leurs conséquences.

1.1 Causes d'instabilité.

Les dispersions de particules solides dans un liquide ne sont pas des états stables de la matière [1-3]. En effet, le solide est séparé du liquide par des *interfaces*, qui ont un coût en énergie libre. Ce coût se manifeste par une tension interfaciale, qui tend à réduire l'aire totale d'interface. Par exemple, dans le cas des latex, le coût des interfaces entre le polymère et la phase aqueuse se manifeste par une tension interfaciale, qui tend à faire adhérer et fusionner les particules lorsqu'elles se rencontrent. Le seul état stable du système est celui dans lequel chacune des deux phases (polymère et phase aqueuse) a une aire d'interface minimale, et est donc macroscopiquement séparée de l'autre phase.

1.2 Processus d'évolution.

Tous les processus par lesquels la dispersion peut réduire l'énergie libre totale de ses interfaces sont thermodynamiquement favorables. Certains processus réduisent l'énergie libre des interfaces en collant les particules les unes contre les autres. On appelle ces processus *agrégation* (terme général), *floculation* (ceux qui sont réversibles) ou encore *coagulation* (ceux qui ne le sont pas). Dans l'état final, les particules sont toutes agrégées, mais ont gardé

leur individualité : chaque particule conserve la couche de surface qui a été formée lors de sa synthèse (figure 1).

Des processus ultérieurs peuvent permettre aux particules de fusionner en expulsant ces couches de surface (polymères amphiphiles ou molécules tensioactives) (figure 1). Ces processus de *coalescence* permettent de former un film continu et homogène, dans la mesure où l'expulsion du matériel interfacial a été complète.

Enfin il existe des processus qui réduisent l'aire totale des interfaces en transférant des molécules des plus petites particules vers les plus grosses, via la phase continue (figure 1). Ces processus ont lieu lorsque les particules contiennent des espèces qui sont solubles dans la phase continue, par exemple au cours de la synthèse des latex, ou bien lors de la conservation de latex gonflés par des additifs de basse masse molaire. Ils sont entièrement analogues aux processus de *mûrissement* des émulsions [4-7]

Il convient de remarquer que ces processus ne sont pas tous indésirables. Dans certaines applications des latex, on peut souhaiter déclencher l'agrégation de particules dispersées dans l'eau : c'est le cas pour les réactifs de diagnostic médical. Dans les peintures acryliques, et dans le couchage du papier, on désire former un film continu par adhésion des particules de polymère les unes avec les autres, et aussi avec les charges minérales. Enfin, on peut aussi se servir des processus de mûrissement pour obtenir des distributions de tailles particulières. Dans tous les cas, cependant, on désire contrôler le déclenchement et les conséquences de ces processus. Ce chapitre sera donc consacré aux outils physico-chimiques qui permettent soit de bloquer soit de déclencher ces processus.

Figure 1.

1.3 Méta-stabilité

Pour des applications pratiques, *on ne peut pas conserver ni utiliser des dispersions qui évoluent continûment*. On préfère des dispersions qui sont piégées dans un état particulier, et qu'on peut ensuite basculer dans un autre état lors de l'application. Par exemple, on veut que les particules de latex d'une peinture acrylique restent parfaitement dispersées durant la conservation de la peinture liquide, mais ensuite forment un film continu et résistant lors de l'application et du séchage de la peinture.

D'un point de vue thermodynamique, ces demandes imposent que la dispersion soit dans un état métastable, c'est-à-dire un état dont elle ne peut sortir qu'en franchissant un seuil qu'elle n'atteindra pas sous l'effet de l'agitation thermique ou des contraintes qu'elle subira lors de sa conservation et de son transport [1-3].

En retournant à la liste des évolutions possibles (§ 1.2), on voit qu'il faut premièrement conserver les dispersions dans un état qui soit *métastable vis-à-vis de l'agrégation* des particules. Pour bloquer cette agrégation, il faut empêcher leurs rencontres, ou bien les rendre inoffensives. Pour cela, on joue sur les forces qui s'exercent entre les surfaces des particules. Certaines de ces forces sont attractives, et favorisent l'adhésion (c'est le cas des tensions interfaciales) ; d'autres forces sont répulsives, et tendent à maintenir les surfaces à distance les unes des autres (c'est le cas des forces dues à la solvation des surfaces et des espèces

ioniques qui y sont rattachées). La dispersion est métastable si les forces répulsives dominent les forces attractives : dans ce cas, les particules ne s'agrègent pas, ou ne restent jamais agrégées.

Lorsqu'on utilise les latex pour fabriquer des films, on doit aussi contrôler leur *métastabilité vis-à-vis de la coalescence*. Par exemple, on veut éviter une coalescence prématurée des particules, dans la dispersion aqueuse, mais on veut au contraire déclencher la fusion des particules lorsque le film est formé et qu'elles sont toutes en contact. Ces comportements dépendent de la cohésion des couches de surface des particules : les couches de surface formées de petites molécules amphiphiles sont facilement expulsées lors des contacts entre particules, et permettent ainsi une coalescence prématurée. Au contraire, les surfaces formées par des macromolécules copolymérisées avec les cœurs des particules résistent mieux à la coalescence ; la fusion des particules peut même être totalement inhibée lorsque le taux de polymère de surface dépasse quelques pour-cent, et si ces polymères sont ionisés.

Enfin, lorsque les dispersions sont très peu polymérisées, elles mûrissent par transfert de molécules à travers la phase continue, les plus petites perdant des molécules au profit des plus grosses. Les dispersions deviennent *métastables vis-à-vis du mûrissement* lorsqu'elles contiennent une proportion suffisante de macromolécules non transférables, qui bloquent ces échanges en agissant comme une « pompe » osmotique vis-à-vis des petites molécules.

Dans la section 2 de ce chapitre, nous donnons une description simplifiée (mais quantitative) des processus par lesquels des particules de latex peuvent grossir en capturant des molécules transférées à travers la phase continue. Ensuite, nous discutons les processus qui conduisent les particules à s'agréger : quelles sont les forces entre particules (section 3), quel est le bilan de ces forces dans les situations usuelles, dans quelles conditions les dispersions sont métastables (section 4), et comment on mesure cette métastabilité (section 5).

Une description très claire de la métastabilité des dispersions de latex a déjà été présentée par Ottewill [8] ; le lecteur y trouvera des analyses complémentaires de celles présentées ici.

2. Transfert de molécules entre gouttes

Les particules de latex peuvent gonfler en capturant des molécules hydrophobes transférées à travers la phase continue. Par exemple, lors de la synthèse des latex par le procédé de polymérisation en émulsion, les monomères sont émulsifiés dans une phase aqueuse contenant des tensioactifs, et ils sont ensuite transférés depuis les surfaces des gouttes d'émulsion vers les micelles de tensioactif, où il polymérisent. Le transfert de monomères entre particules de latex, au cours de leur croissance, est également possible. Enfin les particules de latex peuvent être gonflées par un ingrédient actif hydrophobe, faiblement soluble dans l'eau, qui peut ensuite, lors de l'application, être libéré à travers la phase aqueuse. Tous ces processus peuvent être décrits à partir de deux ingrédients, la pression de Laplace d'une goutte ou d'une particule contenant des petites molécules hydrophobes, qui est le moteur du transfert, et la solubilité dans l'eau de ces molécules hydrophobes (appelées dans la suite « huile ») [4-7].

2.1 Potentiel chimique de l'huile dissoute dans l'eau

On considère une goutte sphérique d'huile de rayon a très petit (moins de 1 μm), plongée dans l'eau. On appelle P la pression dans l'eau à l'extérieur de la goutte, $P+\Delta P$ la pression dans la goutte, γ la tension interfaciale. On calcule le travail des forces de surface lors d'une expansion de la goutte, de a jusqu'en $a+da$:

$$\delta W_s = \gamma dA = 8\pi\gamma a da \quad (1)$$

Lors de cette même expansion, le travail de la surpression ΔP est :

$$\delta W_p = -\Delta P dV = -\Delta P 4\pi a^2 da \quad (2)$$

Le principe des travaux virtuels appliqués à la goutte donne $\delta W_s + \delta W_p = 0$, ce qui permet de calculer ΔP , pression de Laplace de la goutte [1, 3] :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{a} \quad (3)$$

Le potentiel chimique μ^{goutte} de l'huile dans la goutte est donc plus élevé que le potentiel chimique μ^* de l'huile dans un domaine macroscopique :

$$\mu^{\text{goutte}} = \mu(P+\Delta P, T) = \mu^*(P, T) + \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \Delta P \quad (4)$$

La dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la pression est le volume molaire V_m de l'huile, ce qui donne :

$$\mu^{\text{goutte}} = \mu^* + V_m \Delta P = \mu^* + \frac{2\gamma}{a} V_m \quad (5)$$

D'autre part, le potentiel chimique μ^{eau} de l'huile dissoute dans l'eau, à la fraction volumique C , peut être exprimé en fonction de μ^* , de C et de l'enthalpie libre molaire de transfert ΔG_m :

$$\mu^{\text{eau}} = \mu^* + \Delta G_m + RT \ln C \quad (6)$$

L'état de référence pour l'huile dissoute dans l'eau est celui où elle serait en équilibre avec l'huile contenue dans un domaine macroscopique d'huile. Dans ce cas $\mu^{\text{eau}} = \mu^*$, et la fraction volumique C^* d'huile près du domaine macroscopique est :

$$C^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (7)$$

Si l'huile dissoute dans l'eau n'est pas en équilibre avec l'huile contenue dans le domaine macroscopique d'huile, sa fraction volumique C peut être différente de C^* , et son potentiel chimique est :

$$\mu^{\text{eau}} = \mu^* + RT \ln \frac{C}{C^*} \quad (8)$$

Supposons maintenant que l'huile dans l'eau, au voisinage d'une goutte de rayon a , est en équilibre thermodynamique avec l'huile dans la goutte. Dans ce cas $\mu^{\text{eau}} = \mu^{\text{goutte}}$, et la fraction volumique c^a d'huile dans l'eau près de la goutte est déterminée par :

$$\mu^* + \frac{2\gamma}{a} V_m = \mu^* + RT \ln \frac{C^a}{C^*} \quad (9)$$

soit :

$$C^a = C^* \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{a RT}\right) \quad (10)$$

La fraction volumique d'huile dissoute dans l'eau au voisinage de la goutte est donc augmentée d'un facteur qui contient la pression de Laplace de la goutte. Par exemple, si la tension interfaciale est $\gamma = 10 \text{ mN/m}$, et si l'huile (octane) a un volume molaire $V_m = 3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mole}$, en utilisant $RT = 2500 \text{ J/mole}$ on trouve que la fraction volumique C^a d'huile dans l'eau près d'une goutte de rayon $a = 25 \text{ nm}$ est 10% plus élevée que la fraction volumique C^* d'huile dans l'eau près d'un domaine macroscopique d'huile.

2.2 Vitesse de dissolution (ou de croissance) d'une goutte

Si une goutte de rayon a est immergée dans une phase aqueuse où la fraction volumique d'huile dissoute est $C^0 \neq C^a$, elle va perdre des molécules d'huile ($C^0 < C^a$) ou en gagner ($C^0 > C^a$). On note $C(r, t)$ la fraction volumique d'huile dans l'eau à une distance r du centre de la goutte, à l'instant t . On note de même $\vec{v}(r, t)$ la vitesse à l'instant t d'une molécule d'huile dans l'eau à la distance r du centre de la goutte, et $\vec{J} = C\vec{v}$ le vecteur densité de flux correspondant. La loi de conservation de la matière sous forme locale s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div} \vec{J} = 0 \quad (11)$$

D'autre part la diffusion des molécules d'huile est régie par la loi de Fick, et caractérisée par un coefficient de diffusion D :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (12)$$

On peut ainsi donner une équation de conservation de la matière en C seulement :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div} (-D \overrightarrow{\text{grad}} C) = 0 \quad (13)$$

ce qui donne une équation de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (14)$$

En régime stationnaire, cette équation a pour solution [4-7] :

$$C(r) = (C^a - C^0) \frac{a}{r} + C^0 \quad (15)$$

Il suffit en effet de vérifier que $\Delta(1/r) = 0$. On peut en déduire l'expression du flux d'huile sortant de la goutte, soit à travers une surface S d'orientation définie par un vecteur \vec{n} :

$$\phi = \oint_S \vec{J} \cdot \vec{n} dS \quad (16)$$

En utilisant l'expression (12) pour la densité de flux, soit

$$\vec{J} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \vec{u}_r \quad (17)$$

et l'expression (15) pour C , soit :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a} = - (C^a - C^0) \frac{1}{a} \quad (18)$$

on obtient le flux total, c'est-à-dire la variation de volume de la goutte, par unité de temps :

$$\frac{dV}{dt} = -\phi = -4\pi a D (C^a - C^0) \quad (19)$$

On peut aussi prédire ainsi la variation du rayon de la goutte :

$$\frac{da}{dt} = -\frac{D}{a} (C^a - C^0) \quad (20)$$

Considérons d'abord le cas d'une particule de latex placée dans de l'eau saturée en monomère ($C^0 \approx C^*$), en supposant que tous les monomères arrivants sont instantanément consommés par la croissance des macromolécules ($C^a \approx 0$). On choisit pour les monomères $D = 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $C^* = 6 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$ (valeurs de l'octane). D'après l'équation (20) nous trouvons que le rayon de la particule croît avec une vitesse $da/dt = 0,6 \text{ nm/s}$: la particule met environ 3 minutes pour arriver à un rayon de 100 nm.

Considérons ensuite le cas d'une goutte d'huile placée dans de l'eau pure. On choisit pour les molécules d'huile $D = 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $C^* = 6 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$ (valeurs de l'octane). Si la goutte est très grande ($a = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $C^a \approx C^*$), son rayon décroît avec une vitesse $da/dt = 0,6 \text{ nm/s}$, et la goutte met une demi-heure à se vider. Pour une goutte plus petite (25 nm) la vitesse initiale est à peine plus grande (Cf. § 2.1) mais la goutte se vide en moins d'une minute!

On peut aussi calculer l'évolution temporelle complète du rayon d'une goutte immergée dans l'eau pure, en introduisant dans l'équation (20) pour la vitesse l'expression (10) pour la concentration en monomère au voisinage de la goutte, et en linéarisant l'exponentielle. On trouve ainsi que le volume de la goutte décroît linéairement avec le temps :

$$\frac{da^3}{dt} = \frac{6C^*D\mathcal{W}_m}{RT} \quad (21)$$

2.3 Echanges de molécules entre gouttes (mûrissement d'Ostwald)

Dans une émulsion contenant un grand nombre de gouttes, grandes et petites, certaines vont perdre des molécules et d'autres vont en gagner. A un instant donné, la phase continue aqueuse contient une fraction volumique C^0 de molécules hydrophobes ; cette concentration est évidemment située entre la concentration près des plus grandes gouttes (qui gagnent des molécules) et celle près des plus petites (qui en perdent). On peut aussi définir un rayon critique a^0 : c'est le rayon des gouttes dont le bilan est équilibré à cet instant. La théorie de Lishitz, Slezov et Wagner (LSW) montre que les échanges entre gouttes font diminuer C^0 et croître a^0 selon une loi telle que le volume de ces gouttes croît linéairement avec le temps [4-7] :

$$\omega = \frac{da^3}{dt} = \frac{8C^*D\mathcal{W}_m}{9RT} \quad (22)$$

On peut comprendre qualitativement cette évolution selon l'argument suivant : les plus petites gouttes imposent dans leur environnement une concentration très supérieure à C^0 ; par conséquent, elles perdent du volume en suivant une loi proche de l'équation (21). Ce volume est transféré aux plus grosses gouttes, par conséquent le volume de ces gouttes suit une loi du même type. Le moteur de cette évolution est évidemment l'aire d'interface de l'émulsion, qui se réduit à mesure que les petites gouttes rétrécissent et disparaissent.

Comme la loi temporelle d'évolution est une loi linéaire en temps pour le volume par goutte, elle donne une évolution initiale très rapide pour les rayons. Le mûrissement d'Ostwald est ainsi un processus très rapide dans le cas de gouttes nanométriques. Avec les valeurs numériques données ci-dessus, une émulsion de gouttes d'huile dont le rayon moyen vaut 10 nm passe à 20 nm en 10 s. Par contre, les évolutions sont insignifiantes dans les cas de gouttes très grosses. Ainsi une émulsion de gouttes d'huile dont le rayon moyen vaut 10 μm met 4 mois à doubler son rayon moyen. La vitesse du mûrissement d'Ostwald varie aussi avec

la solubilité des molécules hydrophobes dans la phase continue : les émulsions de cyclohexane mûrissent presque instantanément, alors que celles d'hexadécane ou de squalane ne mûrissent pratiquement pas.

2.4 Blocage du mûrissement

Le mûrissement d'Ostwald est une évolution à laquelle on échappe difficilement. En effet, cette évolution a un « moteur » universel (l'énergie libre des interfaces), et sa vitesse n'est limitée que par la faible solubilité des molécules hydrophobes dans la phase continue. Dans la mesure où la nature de ces molécules est imposée par l'application envisagée, il semblerait qu'on ne peut pas agir sur cette vitesse. Cependant il existe une méthode astucieuse pour ralentir cette vitesse, qui consiste à introduire un « moteur » osmotique fonctionnant dans la direction inverse [4, 7, 9].

Le « moteur » osmotique est introduit en mélangeant le composant transférable (A) avec un composant non transférable (B) mais totalement miscible avec A. Par exemple, une émulsion d'hexane dans l'eau (qui mûrit très rapidement) est remplacée par une émulsion d'un mélange hexane (A) et d'hexadécane (B). Inévitablement, le mûrissement commence par un transfert de A, des plus petites gouttes vers les plus grandes. Ce transfert se traduit par une élévation de la concentration de B dans les petites gouttes. Si A et B sont miscibles, le potentiel chimique de A dans les petites gouttes est abaissé par la surconcentration en B, ce qui compense l'excès de potentiel chimique dû à la pression de Laplace des petites gouttes. Lorsque cette compensation est complète, l'émulsion n'évolue plus que par transfert du composant B, qui est extrêmement lent.

Cette méthode a été utilisée par Ugelstad et al. pour gonfler des gouttes d'un composé totalement insoluble dans l'eau par un monomère faiblement soluble, puis polymériser ces gouttes pour obtenir des particules de latex [10].

Pour les émulsions de « grandes » gouttes, dans lesquelles la pression de Laplace est faible, il suffit de faibles concentrations de molécules non transférables (quelques %) pour bloquer le mûrissement [6]. Par contre, le mûrissement des émulsions de gouttes nanométriques n'est ralenti qu'avec des fractions importantes du composant B (jusqu'à 50 %). Enfin, certaines émulsions échappent à ce blocage en transférant le composant B lors de collisions entre gouttes [11].

3. Forces entre particules.

Dans cette section, nous décrivons les forces qui agissent sur les positions relatives des particules, et leurs principales caractéristiques.

3.1 Attractions de van der Waals.

Ces attractions sont dues à la différence de polarisabilité électronique entre la phase dispersée et la phase dispersante [3]. Ces polarisabilités électroniques sont mesurées par les indices de réfraction n_d et n_c des deux phases. Des particules d'oxyde de titane ($n_d = 2,46$) dispersées dans l'eau ($n_c = 1,33$) subissent des attractions fortes, alors que des particules de

polystyrène ($n_d = 1,59$) ne ressentent que des attractions faibles. Le contraste de polarisabilité électronique est mesuré par la constante de Hamaker, H , qui a les dimensions d'une énergie, et dont les valeurs sont tabulées pour de nombreux matériaux [3, 8, 12].

Pour les latex usuels, la constante de Hamaker vaut 1 à 2 fois l'énergie d'agitation thermique ($kT = 4,1 \cdot 10^{-21}$ J) [8]. Dans ces conditions, les attractions de van der Waals ne sont significatives que lorsque les particules sont très proches. Dans le cas de deux particules sphériques de rayon a proches séparées par une distance entre surfaces D , et dans la limite $D \ll a$, l'énergie due aux interactions de van der Waals vaut :

$$W(D) = - (H/12) (a/D) \quad (23)$$

Si le rayon des particules $a = 100$ nm, l'énergie libre est abaissée de 0,8 kT quand on rapproche les particules à une distance surface - surface égale à 10 nm, et de 8 kT à une distance de 1 nm. Les attractions de van der Waals ne sont donc efficaces que si les particules peuvent s'approcher à des distances très courtes ; inversement, toute répulsion qui bloque l'approche des particules en deçà de 1 nm inhibe l'action des forces de van der Waals. La figure 2 montre les valeurs de l'énergie d'interaction en fonction de la séparation D entre surfaces, pour des particules de rayon $a = 100$ nm et de constante de Hamaker $H = 2$ kT.

Figure 2.

Si les particules sont formées de polymère mou, elles peuvent se déformer sous l'effet d'une contrainte qui les force à se rapprocher, par exemple lors de la filmification. Lorsque leurs surfaces ne sont plus séparées que par un film plat d'épaisseur h , l'énergie d'interaction par unité de surface, due aux forces de van der Waals vaut :

$$W/S = - (H/12\pi) (1/h^2) \quad (24)$$

Au contact, c'est-à-dire pour des séparations h de l'ordre des distances intermoléculaires (environ 0,1 nm), l'énergie gagnée en rapprochant deux surfaces vaut 20 mJ.m^{-2} . Si la surface de contact a une aire S égale à 10^2 nm^2 , l'équation (24) donne une énergie d'adhésion qui est 500 fois plus grande que kT , l'énergie d'agitation thermique moyenne. Cependant ce nombre n'est pas très significatif car les particules ne sont plus, dans ces conditions, agitées par le mouvement brownien.

Un ordre de grandeur plus utile est la force attractive résultant de ces attractions, lorsque les particules sont séparées par une couche de molécules de solvant ($h = 0,4$ nm). C'est en effet cette force qui peut conduire à l'expulsion des molécules de solvant et à l'adhésion des surfaces. On peut calculer cette pression en dérivant l'expression de l'énergie d'interaction:

$$P = - (H / 6 \pi) (1 / h^3) = 34 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 34 \text{ atm.} \quad (25)$$

Pour éviter l'agrégation sous l'effet des attractions de van der Waals, il faut donc leur opposer des répulsions qui valent quelques dizaines d'atmosphères.

3.2 Interactions hydrophobes

Dans les latex, les particules de polymère ont des surfaces portant de nombreux groupes apolaires (CH_2 etc.). L'insertion dans l'eau de ces groupes a un coût élevé en énergie libre, parce qu'ils ne participent pas au réseau de liaisons hydrogène [1]. Pour les interfaces entre l'eau et des solides organiques hydrophobes, le coût en énergie libre, par unité d'aire, vaut environ 50 mJ.m^{-2} ; le même nombre donne la tension interfaciale, en mN.m^{-1} . Cette énergie libre peut être comparée à celle qui provient des interactions de van der Waals, qui vaut environ 20 mJ.m^{-2} . Lorsque les surfaces de deux particules se rencontrent, l'eau qui les sépare est expulsée, et l'aire d'interface entre l'eau et le solide hydrophobe est réduite; l'agrégation des particules est donc favorisée. À l'échelle d'une particule, l'énergie libre d'adhésion est extrêmement forte, même pour une aire de contact réduite: pour $S = 10^2 \text{ nm}^2$, l'énergie libre d'adhésion vaut 1000 kT.

La plupart des particules de latex sont susceptibles de se coller par des interactions hydrophobes, si elles arrivent en contact. En effet, les cœurs des particules sont formés par polymérisation de monomères hydrophobes. Certains de ces monomères peuvent être exposés à la phase aqueuse, de plusieurs manières:

Certaines particules de latex sont constituées uniquement par un cœur de polymère hydrophobe (polystyrène par exemple), portant des groupes ionisés en surface. Ces particules peuvent adhérer lorsque leurs surfaces de polymère hydrophobe arrivent en contact. Elles peuvent aussi se lier avant d'arriver un contact de leurs surfaces: en effet, certaines macromolécules, comportant à la fois des monomères hydrophobes et des groupes ionisés, sont déployées au-delà de la surface (tous les latex sont plus ou moins « chevelus »). L'interaction hydrophobe entre des polymères déployés à partir des surfaces peut provoquer une agrégation à des distances surface/surface allant jusqu'à 10 nm [13].

D'autres latex sont synthétisés par copolymérisation de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles. Les monomères hydrophiles sont concentrés dans les couches de surface des particules. Ces macromolécules de surface sont chimiquement liées aux polymères du cœur, et déployées dans la phase continue aqueuse, par suite de l'hydratation des monomères hydrophiles et de leurs contre-ions. Cependant, elles contiennent une certaine proportion (typiquement 30 %) de monomères hydrophobes. Comme précédemment, l'interaction entre des groupes hydrophobes portés par les macromolécules déployées à partir de particules voisines peut provoquer l'agrégation des particules. La portée de cette interaction correspond à l'extension des macromolécules de surface, qui est de l'ordre de 10 nm [13, 14]

3.3 Interactions d'hydratation

Pratiquement toutes les particules de latex portent aussi, à leur surface, des groupes ionisables ($\text{CO}_2^- \text{Na}^+$ ou $\text{SO}_4^- \text{Na}^+$) ou polaires (OH ou NH_2) [15-17]. Ces groupes s'hydratent spontanément; pour amener en contact deux particules, il faut donc expulser les molécules d'eau d'hydratation. On peut estimer le coût de la déshydratation d'une paire d'ions en considérant que cette opération revient à transférer les ions d'un milieu de constante

diélectrique relative ϵ_2 élevée (la solution aqueuse) à un milieu de basse constante diélectrique ϵ_1 (le polymère sec) [1]. Pour des ions de rayons $r_+ + r_-$, ce coût vaut :

$$\Delta U = e^2 / 8\pi \epsilon_0 \epsilon_1 (r_+ + r_-) \quad (26)$$

Où e est la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ϵ_1 la constante diélectrique relative du polymère sec, et le terme correspondant en ϵ_2 a été négligé. Pour des ions de $\square\square\square\square\square$ égaux à 0,2 nm, et en choisissant 10 pour valeur de la constante diélectrique relative du polymère sec ϵ_1 , on trouve $\Delta U = 15$ kT par paire d'ions. Si on considère une interface d'aire $S = 10^2$ nm², portant 0,5 groupe ionique par nm², ce qui est une densité superficielle moyenne, on aboutit à une énergie libre d'hydratation qui vaut 750 kT. Cette variation d'énergie est comparable à celle qui est due aux interactions hydrophobes. On comprend ainsi que, suivant la densité superficielle de groupes ioniques, les surfaces des latex puissent se coller spontanément, ou au contraire résister à l'agrégation.

Un autre ordre de grandeur utile est la pression osmotique qu'il faudrait exercer pour expulser l'eau hydratant les surfaces des particules. En supposant que chaque paire d'ions est hydratée par 8 molécules d'eau, on trouve que cette pression vaut 2500 atm. La résistance à la déshydratation est donc farouche, et en pratique, les groupes polaires ou ioniques des surfaces des particules restent hydratés même lorsque les surfaces arrivent en contact ; la déshydratation ne survient que lors d'un séchage complet de la dispersion.

3.4 Pression osmotique des contre-ions (Théorie DLVO).

Dans l'eau, aux valeurs usuelles de pH, les surfaces des particules sont ionisées, et chaque particule est entourée d'une atmosphère ionique formée par les contre-ions des groupes de surface. Lorsque les particules s'approchent, ces atmosphères se recouvrent, et la région de recouvrement a une pression osmotique supérieure à celle du reste de la solution aqueuse. Cette pression s'oppose au recouvrement, et crée ainsi une répulsion à distance entre les particules.

Les répulsions créées par ces atmosphères ioniques sont souvent dénommées "*répulsions électrostatiques*", parce que l'efficacité de la protection semble être liée aux charges de surface. Cette expression est trompeuse, car l'énergie électrostatique du système formé par deux surfaces planes et leurs contre-ions est attractive. En fait, c'est la pression osmotique des couches ioniques, due à l'agitation thermique des ions, qui est à l'origine de la répulsion [1, 3].

Les répulsions dues aux atmosphères ioniques jouent un rôle très important dans la stabilité colloïdale des particules dispersées à cause de leur portée qui peut être très supérieure à celle des autres forces. C'est cette caractéristique qui permet d'obtenir des dispersions métastables, c'est-à-dire dans lesquelles les particules restent dispersées tant qu'on ne force pas le contact par séchage de la dispersion.

Pour évaluer ces répulsions, il faut commencer par déterminer leur portée, c'est-à-dire l'extension des atmosphères ioniques qui entourent les particules. Cette extension dépend de la concentration globale en ions dans la phase aqueuse. Dans une solution aqueuse contenant

très peu d'ions, les variations spatiales du potentiel électrostatiques sont très lentes, et l'extension des atmosphères ioniques entourant les particules est grande ; au contraire, si les concentrations ioniques sont élevées, le potentiel électrostatique peut varier sur des distances très courtes, et l'extension des atmosphères ioniques est réduite.

Le calcul de cette extension se fait en plusieurs étapes. On commence par calculer la longueur de Bjerrum, L_B , distance pour laquelle l'énergie d'interaction dans l'eau de deux ions monovalents est égale à l'énergie thermique :

$$L_B = e^2 / (4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k T) \quad (27)$$

Dans cette expression ϵ_0 est la constante diélectrique du vide qui vaut $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, ϵ_r est la constante diélectrique relative du milieu qui vaut 78 pour l'eau pure à température ambiante, et kT l'énergie d'agitation thermique qui vaut $4,12 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ à température ambiante. Avec ces valeurs, L_B vaut 0,7 nm dans l'eau à température ambiante.

On calcule ensuite la constante d'écrantage κ^2 qui mesure l'efficacité avec laquelle les ions de la phase aqueuse « écrantent » l'effet des charges de surface, et permettent des variations spatiales rapides du potentiel électrique. Cette constante d'écrantage est déterminée par les concentrations en nombre $c_j(\infty)$ de tous les ions dans la solution, à distance infinie des surfaces des particules, et par leurs nombres de charges z_j :

$$\kappa^2 = [\sum z_j^2 c_j(\infty)] 4 \pi L_B \quad (28)$$

Le terme $\sum z_j^2 c_j(\infty)$ est la force ionique de cette solution, qui tient compte des concentrations d'ions positifs et négatifs, exprimées en nombres d'ions par m^3 . Cette force ionique peut être calculée à partir de la somme I des concentrations molaires d'ions positifs et négatifs par litre. Par exemple, pour une solution d'ions monovalents, de concentrations c_+ et c_- , les relations sont : $(c_+ + c_-) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1000 \cdot I$ et $I = 2 [\text{sel}]$.

La grandeur κ^{-1} est une longueur, appelée longueur d'écran, qui mesure la portée des effets d'une charge ou d'une surface chargée dans cette solution ionique. Elle donne ainsi l'extension des atmosphères ioniques. Sa valeur en nm découle de la définition (6):

$$\kappa^{-1} = 0,43 I^{-1/2} = 0,3 [\text{sel}]^{-1/2} \quad (29)$$

Ainsi, pour une solution de force ionique 0,002 M (contenant par exemple 0,001 M de cations monovalents et 0,001 M d'anions monovalents) la longueur d'écran est de 10 nm, et le recouvrement des atmosphères ioniques engendre des répulsions avant que les particules ne puissent se lier par leurs polymères de surface. Par contre, dans une solution physiologique (contenant 0,15 M de cations monovalents et 0,15 M d'anions monovalents), la longueur d'écran est de 0,8 nm et les polymères de surface des particules peuvent venir en contact avant que le recouvrement des atmosphères ioniques ne crée des répulsions substantielles.

Dans une dernière étape, on calcule l'élévation de l'énergie libre du système produite par le recouvrement des atmosphères ioniques. Il faut pour cela relier cette énergie libre à une

quantité caractéristique de l'ionisation des particules, c'est-à-dire leur charge de surface Z ou leur potentiel électrique de surface ψ_0 . Dans le cas où ce potentiel est faible (pas plus de 25 mV) et reste constant durant l'approche des particules, on peut donner une expression approchée pour l'énergie libre due au rapprochement [18] :

$$W(D) = 2 \pi a \epsilon_0 \epsilon_r \psi_0^2 \exp(-\kappa D) \quad (30)$$

Dans cette expression, a est le rayon des particules, et D la distance entre leurs surfaces, qu'on a supposée grande par rapport à l'extension des atmosphères ioniques ($D > \kappa^{-1}$, recouvrement faible) mais petite par rapport au rayon des particules ($D < a$).

Le potentiel de surface ψ_0 n'est pas directement mesurable, mais on le remplace par le potentiel électrocinétique ζ , obtenu en mesurant la mobilité des particules dans un champ électrique. Cette approximation est acceptable quand le plan de cisaillement du fluide au voisinage des surfaces est placé près de la première couche d'ions adsorbés (cf. ci-dessous les conditions de non validité de cette approximation).

Par exemple, si la force ionique est très faible ($2 \cdot 10^{-3}$ M), la longueur d'écran vaut 10 nm ; pour des particules de rayon $a = 100$ nm, et de potentiel de surface 20 mV, l'énergie libre augmente de $W = 15$ kT quand on rapproche les particules à une distance surface - surface égale à 10 nm. Ce coût en énergie libre est suffisant pour bloquer l'approche des particules, et donc pour empêcher qu'elles ne se lient par des interactions hydrophobes ou de van der Waals. Si le potentiel de surface vaut seulement 10 mV, l'augmentation d'énergie libre due au rapprochement ne vaut plus que 4 kT, et l'agitation thermique peut facilement rapprocher les particules à cette distance. Si la force ionique est plus élevée ($2 \cdot 10^{-2}$ M), la longueur d'écran est plus courte (3 nm) ; dans le cas d'un potentiel de surface égal à 20 mV, l'approche n'est alors bloquée qu'à une distance de 3 nm. À cette distance, les attractions de van der Waals deviennent significatives ; par ailleurs, certains latex peuvent alors s'agréger par des interactions hydrophobes entre leurs polymères de surface. Il faut donc assurer un potentiel de surface nettement plus élevé (de l'ordre de 40 mV) pour empêcher l'agrégation de telles dispersions. La figure 3 montre les valeurs de l'énergie libre de rapprochement pour des particules de rayon $a = 100$ nm et de potentiel de surface égal à 20 mV, immergées dans une solution de force ionique $2 \cdot 10^{-2}$ M.

Figure 3.

Les prédictions de la théorie DLVO ont été comparées avec les vitesses d'agrégation de dispersions colloïdales. On constate que les prédictions sont fiables pour des particules faiblement chargées, dont les potentiels de surface sont faibles. De manière remarquable, les prédictions sont bonnes aussi bien pour des dispersions aqueuses que pour des dispersions dans des alcools ou dans des huiles polaires. Par contre, les prédictions sont erronées dans les conditions suivantes [19] :

- Particules fortement chargées (potentiels de surface $\psi_0 > 25$ mV).

- Particules très petites ou très proches (Il faut prendre en compte d'autres forces, dues à l'hydratation des surfaces, et utiliser des formules décrivant une approche à charge constante plutôt qu'à potentiel de surface constant)
- Particules dispersées dans des électrolytes contenant des ions multivalents (les corrélations ioniques rendent attractive l'interaction entre particules due aux ions) ou des ions se liant spécifiquement aux sites de surface.
- Particules dont les surfaces sont couvertes par des espèces adsorbées (tensioactifs, macromolécules, ligands des sites de surface)
- Particules dispersées dans des milieux de salinité très élevée.

Il est néanmoins possible de faire des prédictions fiables dans ces situations plus complexes, par l'emploi d'approximations plus adaptées (voir par exemple [20, 21] pour des cas de surfaces fortement chargées et très proches)

3.5 Pression osmotique de macromolécules adsorbées ou déployées

Les surfaces des particules de latex sont souvent formées de polymères hydrophiles qui sont copolymérisés avec les polymères formant les cœurs des particules [13, 14, 22]. Ces polymères peuvent se déployer dans la solution aqueuse qui entoure chaque particule. Ils contribuent alors aux interactions entre particules, soit comme « pare-chocs », soit comme « adhésifs ».

Par exemple, certains latex utilisés dans le couchage du papier sont synthétisés par copolymérisation d'acrylate de butyle et d'acide acrylique. Les groupes acides carboxyliques sont majoritairement en surface, et sont neutralisés par la base ajoutée à la dispersion aqueuse. Les particules sont ainsi couvertes par une couronne formée de polyélectrolytes comportant principalement des monomères acrylate de sodium, et minoritairement des monomères hydrophobes d'acrylate de butyle.

Ces polymères déployés contribuent aux répulsions entre particules par leur gonflement spontané, c'est-à-dire par leur pression osmotique [1]. En effet, les particules ne peuvent se rapprocher qu'en comprimant l'espace dans lequel ces polymères sont déployés, et en expulsant l'eau qui y est contenue. On peut évaluer la résistance à la compression osmotique de ces polymères de surface à partir des mesures de pression osmotique des solutions d'homopolymères libres (non greffés sur une surface).

La figure 4 montre les pressions osmotiques $\Pi(\phi)$ de solutions d'acide polyacrylique (à pH = 3 et pour deux forces ioniques) et de polyacrylate de sodium (à pH = 9 et deux forces ioniques) en fonction de la fraction volumique ϕ en polymère dans la solution. Ces pressions sont élevées (de l'ordre de 1 atmosphère = 10^5 Pa lorsque la fraction volumique en polymère vaut 0,1). Les couches de polyacrylate greffées sur les surfaces des particules de latex peuvent donc apporter une contribution importante à la métastabilité des dispersions.

Figure 4.

Pour calculer, quantitativement, cette contribution, il faut connaître la quantité de polymère hydrophile qui est susceptible d'être déployé dans cette couronne gonflée. On peut l'estimer

par dosage des groupes acides carboxyliques qui se trouvent en surface des particules. On trouve ainsi, pour des latex à cœur acrylate de butyle et à couronne acide acrylique, que les polymères déployés forment une fraction $f = 1\%$ de la masse totale du polymère [13, 14]. Connaissant le rayon des particules ($a = 100$ nm dans le cas envisagé), on peut calculer le volume de polymère déployé par unité de surface, V/S , puis, dans le cas d'une solution confinée entre deux surfaces planes séparées par une distance D , le volume de polymère par unité de volume de la solution :

$$\phi = V/SD = f a / (3D) \quad (31)$$

Par exemple, pour une séparation $D = 10$ nm, la fraction volumique de polymère déployé dans l'espace entre surfaces est $\phi = 0,033$. Pour des polymères comme les acides polyacryliques, la pression osmotique $\Pi(\phi)$ est connue (figure 4). On connaît donc la pression osmotique $\Pi(D) = \Pi(\phi)$ que ces macromolécules exerceraient si elles étaient confinées entre deux surfaces planes séparées par la distance D . Dans l'exemple précédent, cette pression vaut $2 \cdot 10^4$ Pa. Connaissant les valeurs de $\Pi(D)$ pour toutes les distances D jusqu'à l'extension maximale des couches déployées (typiquement 10 nm), on peut calculer le coût en énergie libre $G_{plans}(D)$ du rapprochement de deux surfaces planes d'aire A portant des polymères déployés, par unité d'aire :

$$G_{plans}(D) / A = \int \Pi(D) dD \quad (32)$$

Ensuite on utilise l'approximation de Derjaguin pour en déduire la force répulsive entre deux sphères de rayon a , séparées par une distance entre surfaces D :

$$F_{sphères}(D) = (\pi a) [G_{plans}(D) / A] \quad (33)$$

Par exemple, pour des sphères de rayon $a = 100$ nm, avec la couverture décrite ci-dessus, la force répulsive à une distance D de 10 nm vaut 0,03 nN. Enfin on intègre cette force pour obtenir le travail que coûte le rapprochement des deux sphères jusqu'à la séparation D :

$$W_{sphères}(D) = \int F(D) dD \quad (34)$$

La figure 5 montre la courbe $W_{sphères}(D)$ obtenue ainsi pour des particules de rayon $a = 100$ nm, contenant au total 1 % de polymère acrylique (par rapport au poids total de polymère). Dans l'exemple présenté ci-dessus, le travail de rapprochement jusqu'à une distance de 10 nm vaut 30 kT.

Figure 5.

On voit que les répulsions dues aux polymères déployés peuvent être extrêmement efficaces. Ces répulsions fortes expliquent les très bonnes métastabilités des dispersions de latex stabilisées par la présence en surface des particules de polymères ionisés qui sont copolymérisés avec les polymères formant les cœurs des particules.

3.6 Pression osmotique de macromolécules dissoutes

La plupart des dispersions de latex contiennent des polymères hydrosolubles libres, c'est-à-dire dissous dans la phase aqueuse qui disperse les particules. Ces polymères se forment « naturellement » durant le processus de polymérisation, ou bien sont volontairement ajoutés aux dispersions principalement dans le but de contrôler leurs propriétés rhéologiques (viscosité et seuil d'écoulement). Cependant, ils ont fréquemment un effet important sur la stabilité colloïdale des dispersions. Cette affirmation peut paraître surprenante, dans la mesure où ces polymères dissous ne se lient pas aux particules : ce sont en général des polyélectrolytes portant des charges de même signe que les particules, ou bien des polymères neutres (esters cellulose), également non adsorbés par les surfaces des latex. Cependant, il est maintenant bien connu que des polymères qui sont repoussés par les surfaces des particules produisent une attraction effective entre particules, parce que le rapprochement des particules augmente le volume de solution aqueuse qui est accessible aux polymères dissous (figure 6) [23, 24]. Cette attraction est appelée « attraction par déplétion » parce qu'elle est due à la présence, autour des particules, de régions appauvries en macromolécules dissoutes.

Si la concentration en polymère dissous est assez élevée, cette attraction peut conduire à une séparation de phase entre les particules, d'une part, et la solution aqueuse contenant les polymères dissous, d'autre part [23-26]. Les particules forment alors des agrégats qui peuvent avoir des structures denses ou buissonneuses selon les conditions de contact. On parle alors de floculation par déplétion. Cette floculation est réversible : une dilution ou un cisaillement peuvent dissocier ou fragmenter les agrégats. Elle peut être provoquée délibérément, pour introduire un seuil d'écoulement dans le comportement rhéologique de la dispersion.

Comme on peut le deviner en inspectant la figure 6, la grandeur de l'interaction de déplétion est proportionnelle à la pression osmotique Π des macromolécules dissoutes et au volume de recouvrement ΔV des régions « déplétées » en polymère :

$$G(D) = - \Pi \cdot \Delta V \quad (35)$$

Figure 6.

On peut faire une prédiction quantitative au moyen de théories qui décrivent le profil de concentration des segments des macromolécules dissoutes au voisinage des surfaces des particules. La théorie de champ moyen [27] aboutit à une expression qui dépend de l'épaisseur Δ de la couche exclue aux particules :

$$G(D) = - \Pi [\Delta - (D/2)]^2 \cdot 2\pi a \cdot [1 + (2\Delta/3a) + (\Delta/6a)] \approx - \Pi [\Delta - (D/2)]^2 \cdot 2\pi a \quad (36)$$

Cependant, Δ n'est pas une quantité mesurée expérimentalement, ce qui limite l'intérêt de cette théorie. Pour des solutions diluées, on peut supposer que l'épaisseur Δ des régions d'exclusion est comparable au rayon de gyration R_g des macromolécules. Par exemple, pour le polyoxyéthylène de masse molaire 20000, R_g vaut 6 nm, et Π vaut 2000 Pa lorsque la fraction volumique en polymère est $\phi = 0,01$. Dans ces conditions, l'énergie d'adhésion vaut

$G(D = 0) = 11 \text{ kT}$. On voit que des concentrations faibles en solutés peuvent suffire à produire une adhésion forte entre les particules, surtout si celles-ci sont de grande taille.

Pour des solutions plus concentrées, telles que des macromolécules voisines se recouvrent, l'épaisseur d'exclusion n'est plus liée au rayon de gyration des macromolécules, mais à la maille ξ du filet formé par les macromolécules enchevêtrées. Cette longueur peut être mesurée par diffusion de rayonnement (lumière ou neutrons). La théorie basée sur les lois d'échelle [28] donne alors une expression simple pour l'interaction de déplétion :

$$G(D) = -\Pi (\pi \xi - D)^2 \cdot a \quad \text{pour } D < \pi \xi \quad (37)$$

$$G(D) = 0 \quad \text{pour } D > \pi \xi \quad (38)$$

Dans ces conditions, la force de l'interaction n'augmente plus beaucoup avec la fraction volumique en macromolécules (lorsque ϕ augmente, Π croît comme kT/ξ^3 , mais le second facteur diminue rapidement), et sa portée devient très courte.

4. Bilans des forces

4.1 Pas de polymères déployés ou dissous dans la solution aqueuse

La situation classique est celle dans laquelle les particules ne portent pas de polymères déployés, et la solution aqueuse ne contient pas non plus de macromolécules dissoutes. Cette situation est rare, mais elle est utile comme référence. Elle pourrait se présenter pour des particules de polystyrène portant un petit nombre de groupes ionisés, ou pour des particules couvertes par des tensioactifs ionisés, dans le cas où la solution ne contient pas de micelles de tensioactif. Dans ces conditions, les particules interagissent uniquement par les couches ioniques formées de leurs contre-ions, et par les attractions de van der Waals. C'est la situation traitée par la théorie DLVO [18, 29]. Elle est peu pertinente pour les dispersions de latex, mais elle sert de référence. L'énergie libre correspondant au rapprochement de deux particules est alors la somme des énergies libres données par les expressions (1) et (8). La figure 7 montre comment l'énergie libre totale du système formé par deux particules varie avec leur séparation D , pour des valeurs typiques des paramètres du système. Aux grandes séparations ($D > 1,4 \text{ nm}$) l'énergie libre croît lorsque les particules se rapprochent, parce que les répulsions ioniques deviennent de plus en plus fortes, alors que les attractions de van der Waals sont très faibles. Dans cette gamme de séparations, les particules se repoussent, avec une force qui peut être calculée comme la dérivée de cette énergie libre. Par contre, aux très faibles séparations, l'énergie libre décroît lorsque les particules se rapprochent, parce que les attractions de van der Waals dominent.

Figure 7.

Dans la situation montrée sur la figure 7, si les deux particules sont initialement séparées, elles ne peuvent se rapprocher et passer à des distances où elles se collent sous l'effet des attractions de van der Waals qu'en passant une « barrière » dont la hauteur est de 15 kT. La probabilité d'un tel événement est très rare, et par conséquent la dispersion est métastable dans ces conditions. On ne peut rapprocher les particules et forcer leur adhésion qu'en appliquant des forces très grandes, comme celles qui s'exercent lors du séchage de la dispersion. Inversement, le passage à un milieu de force ionique plus élevée ou de pH plus bas peut abaisser ou supprimer cette barrière, ce qui rend la dispersion instable : l'agrégation est alors spontanée.

4.2 Particules portant des polymères amphiphiles, déployés dans la solution

Cette situation est très fréquente, parce que les surfaces des particules de latex sont souvent formées de polymères portant à la fois des groupes polaires ou ionisés et des groupes apolaires. Ces polymères peuvent se déployer dans la solution aqueuse qui entoure chaque particule. Ils contribuent alors aux interactions entre particules, soit comme « pare-chocs », soit comme « adhésifs ». Les séquences de monomères polaires (hydrophiles) et apolaires (hydrophobes) portées par chaque macromolécule ne sont pas connues, et par conséquent on ne peut pas calculer à priori ces interactions. On voudrait pourtant déterminer les conditions dans lesquelles ces couches vont se repousser ou au contraire adhérer. Pour cela, on peut appliquer une contrainte osmotique qui force ces macromolécules à se rencontrer et à s'interpénétrer, et mesurer l'effet de cette contrainte sur l'état de la dispersion.

Dans un premier temps, on effectue une compression osmotique de la dispersion, au moyen d'un équilibre de dialyse avec une solution de macromolécules de pression osmotique connue. La fraction volumique en latex dans la dispersion varie alors suivant la pression osmotique imposée : cette variation permet de calculer quelles seront les distances entre les surfaces des particules lorsque la dispersion sera soumise à une contrainte osmotique donnée (par exemple lors d'un séchage partiel). La figure 8 montre la courbe de compression osmotique de dispersions de latex à cœur acrylate de butyle et couronne acide acrylique [13, 14].

Figure 8.

Dans un deuxième temps, on examine l'aptitude de la dispersion au regonflement osmotique, en l'équilibrant avec une solution aqueuse de faible pression osmotique. Si les couches de macromolécules déployées n'ont que des interactions répulsives, elles vont absorber la solution aqueuse jusqu'à leur gonflement d'équilibre. Par contre, si ces couches adhèrent les unes aux autres, elles ne vont pas se regonfler. Le seuil en pression qui sépare la région de regonflement spontané de celle où l'aptitude au regonflement est perdue donne la limite de métastabilité des dispersions examinées. Ces limites sont indiquées par des flèches sur la figure 8.

Pour comprendre l'origine de cette limite, il est utile de calculer les distances entre les surfaces des particules. Ce calcul a été fait pour les latex à cœur acrylate de butyle et

couronne acide acrylique, présentés sur la figure 8 : il donne systématiquement une distance valant 8 nm, quels que soient le pH ou la force ionique de la dispersion [13, 14]. Cette distance est donc une caractéristique des couches de macromolécules déployées par les particules de ces dispersions. On pourrait rechercher une métastabilité encore meilleure, correspondant à une adhésion retardée, ne se produisant qu'à des dégonflements plus forts, ou des distances entre particules plus courtes : il faudrait pour cela que les groupes hydrophobes soient mieux « enterrés » dans les cœurs hydrophobes des particules.

4.3 Particules dispersées dans une solution contenant des polymères dissous

Une autre situation fréquente est celle dans laquelle les particules sont à la fois protégées par des macromolécules déployées à partir de leurs surfaces, et immergées dans une solution aqueuse de macromolécules dissoutes. Les macromolécules déployées jouent le rôle de « pare-chocs » et tendent à maintenir les particules séparées. Au contraire, les macromolécules dissoutes jouent le rôle d'agent de compression osmotique, et tendent à exclure les particules hors de la solution aqueuse. La combinaison de ces deux effets peut produire des interactions dont le bilan est soit attractif (les particules s'agrègent spontanément), soit répulsif (les particules restent dispersées). La figure 9 montre l'énergie libre d'interaction pour un cas où les attractions ont une portée plus longue que celle des répulsions, à cause de la grande taille des macromolécules dissoutes.

Figure 9.

5. Mesures et prédiction de la stabilité

En pratique, on veut pouvoir prédire la métastabilité des dispersions, dans leurs conditions de synthèse, de conservation ou d'application. Pour cela, il faut déterminer les seuils qui séparent les conditions de métastabilité des conditions d'instabilité. Certains de ces seuils sont atteints par des variations des paramètres chimiques de la dispersion : concentrations ioniques, pH et concentrations de tous les solutés moléculaires ou macromoléculaires. D'autres seuils sont atteints par extraction de l'eau qui sépare les particules, sous l'effet d'une compression osmotique. Enfin, il y a des seuils qui correspondent à des variations de paramètres physiques (essentiellement la température) ou à l'application de contraintes mécaniques. Dans tous les cas, on détecte l'aggrégation des particules par des mesures optiques ou mécaniques, et on détermine les seuils en fonction de la concentration en solutés.

5.1 Effets des solutés : sel, pH, macromolécules, tensioactifs

Les principales forces qui assurent la métastabilité des dispersions de latex dépendent des conditions ioniques dans la phase aqueuse : en effet, la pression osmotique des contre-ions et la pression osmotique des macromolécules déployées sont réduites par l'addition de sel, ce qui peut permettre l'aggrégation des particules. On définit deux seuils pour les processus d'aggrégation : d'abord, le premier seuil d'aggrégation, correspondant à la force ionique pour

laquelle l'agrégation devient possible ; ensuite, la concentration critique de coagulation (CCC), correspondant à la force ionique pour laquelle la vitesse d'agrégation n'est plus limitée par les répulsions et devient indépendante de la force ionique.

Pour des dispersions diluées de particules organiques, stabilisées par des tensioactifs adsorbés, l'addition de sel augmente la constante d'écrantage κ (équations (28) et (29)), affaiblit les répulsions entre particules (équation (30)), et favorise leur agrégation ($W/kT < 15$). L'agrégation lente des particules se traduit par une turbidité qui croît avec le temps. En mesurant la vitesse de croissance de la turbidité en fonction du sel ajouté, on trouve une relation exponentielle, liée au fait que la barrière d'énergie libre qui limite l'agrégation (figure 7) décroît exponentiellement en fonction de la concentration en sel. Dans ce domaine de force ionique, la dispersion est métastable, avec une métastabilité qui devient de plus en plus médiocre à mesure que la force ionique croît. Cette variation s'interrompt à la concentration critique de coagulation (CCC), concentration pour laquelle la barrière s'annule et la vitesse de croissance de la turbidité sature. La figure 10 montre comment la vitesse de croissance de la turbidité d'une dispersion d'acétate de cholestérol croît avec la concentration en sel ajouté [30].

Figure 10.

Pour des latex stabilisés par des macromolécules déployées, cette approche est inefficace : en effet, les macromolécules déployées empêchent l'agrégation des particules, même en présence de sel ajouté. Cette métastabilité dure tant que la solution ionique est un bon solvant pour les macromolécules. Ainsi, pour le latex acrylate de butyle – acide acrylique mentionné dans la section 2.5, le domaine de métastabilité s'étend jusqu'à une concentration en sel valant 2 M [14]. Au-delà de ce seuil, la solution ionique devient un mauvais solvant pour les macromolécules déployées, qui s'effondrent sur les surfaces des particules (on parle de « salting out » des acides polyacryliques). La dispersion de latex devient alors instable et s'agrége immédiatement. On ne trouve donc pas, pour ces latex, la variation progressive de la métastabilité en fonction de la force ionique qu'on observe pour d'autres dispersions colloïdales.

D'autres solutés peuvent dégrader de manière significative la métastabilité des latex. Les solutés qui sont repoussés par les surfaces des particules peuvent, au-delà d'une certaine concentration, provoquer une agrégation par déplétion (cf. section 1.6). Le seuil d'agrégation dépend à la fois de la concentration en solutés et de la fraction volumique en latex. On peut ainsi tracer un diagramme de phases représentant la limite de métastabilité en fonction des concentrations en soluté et en latex, et aussi, dans la région instable, les compositions des phases qui se séparent (une phase concentrée en soluté, contenant très peu de latex, et une phase concentrée en latex, contenant moins de soluté). La figure 11 montre schématiquement ces lignes de séparation ; de tels diagrammes de phase ont été déterminés pour des dispersions de latex ionique dans une solution saline contenant des macromolécules non ioniques dissoutes [26] et pour des particules de PMMA dispersées dans la cis-décaldène, en présence de macromolécules de polystyrène [25].

Inversement, l'addition de macromolécules non ioniques à des latex ioniques ne dégrade pas la métastabilité lorsque la force ionique est basse. En effet, les macromolécules peuvent pénétrer à l'intérieur des couches ioniques entourant chaque particule, de sorte que l'interaction particule - macromolécule est moins répulsive que l'interaction particule - particule. L'addition de sel ramène à une situation dans laquelle ces deux interactions sont également répulsives, et la floculation par déplétion a lieu à forte concentration en macromolécules.

Enfin, les solutés adsorbés par les particules peuvent aussi causer l'agrégation de la dispersion [8]. Ainsi, l'addition de macromolécules cationiques à un latex anionique peut déstabiliser le latex, soit par un mécanisme de pontage (dans le cas de macromolécules de grandes masses molaires), soit par formation, sur les surfaces, de « taches » portant des charges de signes opposés. Cependant, l'addition d'un excès de polycations renverse la charge de surface des particules et peut causer une redispersion des particules. Des effets semblables sont aussi obtenus avec des polycations inorganiques tels que le polycation $[Al_{13} O_4 (OH)_{24}]^{7+}$. Dans les dispersions concentrées, ce type de floculation est facilement mis en évidence par des mesures rhéologiques : en effet, les agrégats sont en général peu denses, occupent un volume important, et s'opposent à l'écoulement de la dispersion.

5.2 Extraction de l'eau: dialyse, centrifugation, ultrafiltration

L'agrégation des latex est favorisée par l'extraction de l'eau qui sépare les particules. Cette extraction peut être le résultat d'un séchage de la dispersion, ou d'une opération de filtration, dans laquelle les particules sont accumulées contre une membrane, ou encore d'une congélation, au cours de laquelle l'eau est transférée vers des cristaux de glace. On peut mesurer les seuils au-delà desquels l'extraction de l'eau provoque l'agrégation des particules. Pour cela, on applique à la dispersion une contrainte osmotique d'intensité connue, on mesure la teneur en eau résiduelle lorsque l'équilibre osmotique est atteint, et enfin on essaie de regonfler la dispersion en l'équilibrant avec une solution aqueuse. Les dispersions qui regonflent sont celles qui sont restées dans la région de métastabilité ; celles qui ne regonflent pas sont celles qui ont été amenées, par dégonflement osmotique, dans la région instable [14].

La contrainte osmotique peut être imposée par équilibre de dialyse avec une solution aqueuse de macromolécules [13, 14] dont la pression est tabulée [31-34]. En pratique, on place la dispersion de latex dans un sac à dialyse qu'on immerge dans un grand volume de la solution de macromolécules. L'équilibre est atteint au bout de 1 à 3 semaines, au bout desquelles on analyse la concentration de la dispersion et celle de la solution. Ensuite, on remplace le sac à dialyse dans une solution aqueuse de pression osmotique faible, et on examine son regonflement. Les limites de regonflement du latex acrylate de butyle - acide acrylique ont été indiquées sur la figure 8 [14].

La contrainte osmotique peut aussi être imposée par centrifugation : dans un tube de centrifugeuse, chaque tranche est en équilibre osmotique avec la tranche supérieure et la tranche inférieure. Le gradient de pression osmotique compense la différence des forces appliquées aux éléments de volume de la phase continue et aux particules [35, 36]. La partie inférieure du culot est ainsi soumise à la pression osmotique maximale, tandis que la partie supérieure reste à une pression quasi-nulle. Après centrifugation, on peut extraire le culot et

examiner le regonflement des différentes tranches, ou bien regarder comment se passe le regonflement du culot entier.

Enfin, la contrainte osmotique peut être imposée par ultrafiltration colloïdale [35, 36]. Au début d'une expérience de filtration, la phase continue s'écoule à travers la dispersion et la membrane. Une force hydrodynamique est ainsi appliquée à chaque particule dans le culot, tout comme une accélération était appliquée à chaque particule dans le cas de la centrifugation. En régime stationnaire, c'est-à-dire à l'équilibre mécanique du gâteau de filtration, cette force est équilibrée par le gradient de pression osmotique dans le gâteau, la pression osmotique étant maximale près de la membrane, et nulle en haut du gâteau. Par contre, en fin de filtration, la dispersion est comprimée par l'interface liquide - gaz qui agit comme un piston ; la dispersion se tasse encore jusqu'à ce que la pression osmotique devienne uniforme et égale à la pression appliquée, puis le flux de perméation s'arrête.

5.3 Cycles thermiques et contraintes mécaniques

Les variations de température peuvent faciliter ou même provoquer l'agrégation des particules d'une dispersion de latex. On peut définir des températures seuil pour le déclenchement de ces processus, et on peut caractériser leurs effets par application de protocoles qui comportent des cycles thermiques suivis de mesures de l'état de la dispersion.

A température élevée, l'agitation thermique est augmentée, ce qui facilite le passage des barrières qui limitent l'agrégation. La structure de la solution aqueuse est aussi modifiée, ce qui affecte la solubilité et le gonflement des macromolécules déployées en surface des particules et aussi la solubilité des macromolécules et tensioactifs dissous. Ainsi, certains latex utilisés pour le diagnostic médical ont en surface des macromolécules de poly (N isopropyl acrylamide). L'eau est un bon solvant de ces macromolécules lorsque sa température est inférieure à 32 °C, et un mauvais solvant au-delà, ce qui conduit à une agrégation de ces latex à haute température [37, 38].

A température suffisamment basse, la phase continue aqueuse peut se congeler. Une partie de l'eau est alors transférée dans des cristaux de glace, tandis que le reste forme, avec les solutés (sels, tensioactifs, macromolécules) une solution aqueuse très concentrée. Les particules sont confinées dans cette solution aqueuse, et elles peuvent s'agréger par suite de leurs rapprochements ou sous l'effet des solutés.

Pour déterminer les seuils de ces processus, on impose à la dispersion des cycles thermiques incluant des séjours à haute ou à basse température. A chaque cycle, on mesure l'état de la dispersion, soit par des mesures in situ (diffusions multiple de lumière, mesures rhéologiques), soit par prélèvement, dilution, et mesures optiques (turbidité ou diffusion quasi-élastique de lumière).

Enfin, l'application de contraintes mécaniques peut avoir des effets importants sur la métastabilité des dispersions, si les particules sont de grandes tailles [8]. En effet, les forces hydrodynamiques peuvent permettre aux particules de passer les barrières d'énergie libre qui s'opposent à leur rapprochement. Cette compétition des forces hydrodynamiques avec les interactions entre particules aboutit à une agrégation si la condition suivante est remplie [8] :

$$\frac{\Delta G}{kT} < \frac{4 \eta a^3 \chi}{kT} \quad (39)$$

Comme le deuxième membre de cette équation varie comme le cube du rayon des particules, le passage à un régime d'agrégation induite par l'écoulement est très brutal. En mettant des nombres typiques dans l'équation (39), on trouve que l'effet d'un écoulement est négligeable si les particules sont de diamètres inférieurs à 100 nm, et dramatique au-delà de 500 nm.

6. Conclusion

Les comportements des dispersions de latex sont originaux par rapport à ceux des dispersions colloïdales classiques, parce que les particules de polymère ont des surfaces plus complexes : elles portent à la fois des groupes ioniques et des groupes hydrophobes, et elles projettent souvent dans la solution aqueuse des macromolécules greffées sur les particules, qui comportent elles aussi à la fois des groupes ioniques et des groupes hydrophobes. La métastabilité qui en résulte peut être excellente : certaines dispersions de latex sont stables jusqu'à des fractions volumiques extrêmement élevées, et supportent l'addition de concentrations très élevées en sel et en autres solutés. Cependant les limites de cette métastabilité peuvent être surprenantes, comme par exemple le fait que les particules peuvent s'agréger alors que leurs surfaces sont encore distantes de 10 nm. Ces particularités imposent de caractériser très complètement les limites de stabilité des dispersions, et aussi d'analyser les résultats de ces expériences en réfléchissant constamment à l'état de surface des particules.

Références bibliographiques

- 1 Cabane B, Henon S (2003). *In : Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, Paris, 2003
- 2 Cabane B. *Formulation des dispersions*. *In Techniques de l'Ingénieur* J2-185 (2003) 1
- 3 Evans DF, Wennerström H. *In The colloidal domain*. Wiley-VCH 1994
- 4 Kabalnov A. S., Pertzov A. V., Shchukin E. D. (1987) Ostwald ripening in emulsions. 1. Direct observations of Ostwald ripening in emulsions *J. Colloid Interface Sci.* **118**: 590
- 5 Kabalnov A. S., Makarov K. N., Pertzov A. V., Shchukin E. D. (1990) Ostwald ripening in emulsions. 2. Ostwald ripening in hydrocarbon emulsions : Experimental verification of equation for absolute rates. *J. Colloid Interface Sci.* **138** : 98
- 6 Kabalnov A. S., Shchukin E. D. (1992) Ostwald ripening theory : applications to fluorocarbon emulsion stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* **38** : 69
- 7 Taylor P. (1998). Ostwald ripening in emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **75** : 107
- 8 Ottewill R.H. (1997) Stabilization of polymer colloid dispersions. *In : Lovel P.A., El Aasser M.S. Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Wiley, New York 1997
- 9 Webster, A.J., Cates, M.E. (1998) Stabilization of emulsions by trapped species. *Langmuir* **14** : 2068
- 10 Ugelstad, J., Mork, P.C., Herder Kaggerud, K., Ellingsen, T., Berge, A. (1980) Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **13** :101
- 11 Taisne, L., Cabane, B. (1998) Emulsification and ripening following a temperature quench. *Langmuir* **14** : 4744
- 12 Bergström L (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **70** : 125-169
- 13 Bonnet-Gonnet C, Belloni L, Cabane B (1994). Osmotic pressures of latex dispersions. *Langmuir* **10** : 4012
- 14 Bonnet-Gonnet C (1993). *Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex*. Thèse de doctorat, université Paris VI.
- 15 Greene B.W., Shhetz D.P., Filer T.D. (1970). Polymerization of surface-active agents on latex particles. 1. Preparation and characterization of styrene-butadiene latexes. *J. Colloid Interface Sci.* **32** : 90
- 16 Greene B.W. (1973). Quantitative determination of surface carboxyl groups in vinyl acid modified styrene/butadiene copolymer latexes *J. Colloid Interface Sci.* **43** :449 and *ibid* 462
- 17 Greene B.W., Nelson, A.R., Keskey, W.H. (1980). Redispersible styrene - butadiene latexes. 1. Preparation and properties. *J. Phys. Chem.* **84** : 1615

- 18 Verveey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G. (1948). *In : Theory of stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam 1948
- 19 Behrens S.H., Christl D.I., Emmerzael R., Schurtenberger P. Borkovec M. (2000). Charging and aggregation properties of carboxyl latex particles : experiments versus DLVO theory. *Langmuir* **16** :2566
- 20 Desset S., Spalla O., Cabane B. (2000). Redispersion of alumina particles in water *Langmuir* **16** : 10495
- 21 Desset S., Spalla O., Lixon P., Cabane B. (2001). From powders to dispersions in water: effect of adsorbed molecules on the redispersion of alumina particles. *Langmuir* **17** : 6408
- 22 De las Nieves F.J., Daniels E.S., El Aasser M.S. (1991) Electrokinetic characterization of highly sulfonated polystyrene model colloids. *Colloids Surfaces* **60** :107
- 23 Sperry P.R., Hopfenberg H.B., Thomas N.L. (1981). Flocculation of latex by water-soluble polymers : Experimental confirmation of a nonbridging, nonadsorptive volume-restriction mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **82** : 62
- 24 Sperry P.R. (1982). Simple quantitative model for the volume-restriction flocculation of latex by water-soluble polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **87** : 375
- 25 Poon W.C.K., Selfe J.S., Robertson M.B., Ilett S.M., Piric A.D., Pusey P.N. (1993) An experimental study of a model colloid-polymer mixture. *J. Phys. II France* **3** :1075
- 26 Leal Calderon F., Bibette J., Biais J. (1993) Experimental phase diagrams of polymer and colloid mixtures. *Europhysics letters* **23** : 653
- 27 Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. (1993) *In : Polymers at interfaces*. Chapman and Hall, London 1993
- 28 Joanny J.F., Leibler L., de Gennes P.G. (1979) Effects of polymer solutions on colloid stability. *J. Polymer Sci. Polymer Phys.* **17** : 1073
- 29 Derjaguin B.V., Landau L. (1941) *Acta Physicochim. USSR* **14** : 633
- 30 Lannibois-Dréan H (1995). *Des molécules hydrophobes dans l'eau : fabrication de nanoparticules par précipitation*. Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- 31 Parsegian V.A., Rand R.P., Rau D.C. (1986). Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces in biomembranes. *Methods Enzymology* **125** : 400
- 32 Reid C. Rand R.P. (1998) Fits to osmotic pressure data. *Biophys. J.* **73** : 1692
- 33 Cohen J. A., Highsmith S. (1997). An improved fit to website osmotic pressure data. *Biophys. J.* **73** : 1686
- 34 Vink H. (1971) Precision measurements of osmotic pressure in concentrated polymer solutions. *Eur. Polym. J.* **7** : 1411
- 35 Miller K. T., Melant R. M., Zukoski. C.F. (1996) Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions: pressure filtration, centrifugation and osmotic consolidation. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** : 2545

- 36 Ilekli P. (2000) *Protection de particules de silice par des polymères adsorbés*. Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- 37 Duracher D., Elaïssari A., Pichot, C. (1999). Preparation of poly(N-isopropylmethacrylamide latexes : kinetic studies and characterization. *J. Polym. Sci. A Polym Chem.* **12** :1823
- 38 Duracher D., Sauzedde F., Elaïssari A., Pichot, C., Nazbar L. (1998). Cationic amino-containing N-isopropylacrylamide-styrene copolymer particles: 2-surface and colloidal characteristics. *Colloid Polym. Sci.* **276** :920

Légendes des figures

Figure 1. Les principaux processus d'évolution pour des particules ou des gouttes dispersées dans une phase continue liquide.

Figure 2. Énergies d'interaction dues aux attractions de van der Waals, pour des particules de polymère dispersées dans une phase aqueuse (constante de Hamaker pour le système polymère/eau/polymère $H = 2 \text{ kT}$, rayon $a = 100 \text{ nm}$), en fonction de la distance entre surfaces D .

Figure 3. Énergie libre due au recouvrement des couches ioniques pour deux particules sphériques de rayons $a = 100 \text{ nm}$, rapprochées à potentiel électrique potentiel de surface constant $\psi_0 = 20 \text{ mV}$ dans une solution aqueuse de force ionique $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Figure 4. Pressions osmotiques de solutions d'acides polyacryliques : carrés $\text{pH} = 9$ et $[\text{NaCl}] = 0,001 \text{ M}$; losanges $\text{pH} = 3$ et $[\text{NaCl}] = 0,001 \text{ M}$; triangles $\text{pH} = 9$ et $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$; points $\text{pH} = 3$ et $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$.

Figure 5. Énergie libre d'interaction de particules sphériques (rayon 100 nm) portant des polymères déployés (polyacrylates, masse de polymère déployé = 1 % de la masse totale de polymère, épaisseur de la couche déployée = 20 nm , $\text{pH} = 9$, sel = $0,1 \text{ M}$).

Figure 6. Interaction effective créée par des macromolécules dissoutes, repoussées par les surfaces des particules. Autour de chaque particule, les centres des macromolécules sont exclues de la région délimitée par les cercles en pointillés. Lorsque les particules se rapprochent, le volume total exclus aux macromolécules diminue, ce qui abaisse l'énergie libre de la solution. On peut aussi interpréter cet effet en disant que les macromolécules exercent sur chaque particule une pression qui la pousse vers la particule voisine.

Figure 7. Énergie libre due au recouvrement des couches ioniques et aux attractions de Van der Waals pour deux particules sphériques de rayons $a = 100 \text{ nm}$ et de constante de Hamaker par rapport à l'eau $H = 2 \text{ kT}$, rapprochées à potentiel électrique potentiel de surface constant $\psi_0 = 20 \text{ mV}$ dans une solution aqueuse de force ionique $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Figure 8. Compression osmotique de dispersions aqueuses d'un latex acrylate de butyle - acide acrylique. Carrés : $\text{pH} = 9$ et $[\text{NaCl}] = 0,001 \text{ M}$; cercles : $\text{pH} = 3$ et $[\text{NaCl}] = 0,001 \text{ M}$. La variation de la fraction volumique en latex en fonction de la pression osmotique imposée est l'équation d'état de la dispersion. Cette variation est réversible à basse pression, parce que les couches de macromolécules déployées s'interpénètrent peu et se repoussent ; elle est irréversible au-delà du point indiqué par la flèche, parce que les couches de macromolécules déployées se sont interpénétrées et ont adhéré par leurs groupes hydrophobes. La courbe tracée en pointillés est la pression osmotique calculée pour les polymères déployés dans la solution aqueuse, en supposant que ces polymères ont la même pression osmotique qu'une solution de macromolécules libres de même concentrations.

Figure 9. Énergie libre d'interaction de particules sphériques (rayon 100 nm), portant des polymères déployés (polyacrylates, masse de polymère déployé = 1 % de la masse totale de polymère, $\text{pH} = 9$, sel = $0,1 \text{ M}$, épaisseur de la couche déployée = 2 nm), et immergées dans une solution de macromolécules dissoutes, de rayon de gyration $R_g = 20 \text{ nm}$, et de pression osmotique $\Pi = 2000 \text{ Pa}$.

Figure 10. Vitesses d'agrégation de dispersions d'acétate de cholestérol stabilisées par des tensioactifs adsorbés (AOT). Axe vertical : vitesse de croissance de la turbidité, en unités relatives. Axe horizontal : concentration en sel ajouté. Aux faibles concentrations en sel, la vitesse d'agrégation croît exponentiellement avec la concentration en sel ajouté, parce que les ions ajoutés réduisent l'extension des atmosphères ioniques qui entourent les particules, et facilitent ainsi leur agrégation. Aux fortes concentrations en sel ajouté, la vitesse d'agrégation n'est plus limitée que par la vitesse de diffusion des particules. La concentration critique de coagulation, qui sépare ces deux régimes, vaut $0,55 \text{ M}$. D'après [30].

Figure 11. Des solutés repoussés par les particules peuvent provoquer une floculation par déplétion. La figure représente un diagramme de phases schématisé pour une dispersion de particules ionisées en présence de macromolécules dissoutes, également ionisées et de même signe. La ligne épaisse est la ligne de floculation, séparant la région métastable (faibles concentrations en latex et en solutés) de la région instable fortes concentrations en latex ou en soluté). Au-delà de cette ligne, les dispersions se séparent en une phase riche en solutés et une phase riche en latex ; une ligne de séparation est indiquée en trait fin sur la figure.